

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10265223 A**

(43) Date of publication of application: **06.10.98**

(51) Int. Cl.

**C01G 23/053**

**B01J 21/06**

**B01J 35/02**

**B01J 37/08**

(21) Application number: **09091643**

(22) Date of filing: **25.03.97**

(71) Applicant: **TEIKA CORP**

(72) Inventor:  
**KATO JUNICHI  
AKIKAZU HIROSHI  
KERA YOSHINARI  
OTANI FUMIAKI  
INUI SATOYUKI  
INOUE MASASHI  
IWANE NOBUO**

(54) **PRODUCTION OF ANATASE TYPE FINE PARTICULATE TITANIUM OXIDE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide anatase type fine particulate titanium oxide excellent in photocatalytic activity without accompanying the difficulty of control of a production condition or the complication of a production process.

SOLUTION: A titanium alkoxide is dissolved in a <sup>3</sup>C anhydrous alcohol and hydrolyzed in an autoclave under a non-oxygen condition at 275-350°C. As the titanium alkoxide, titanium n-butoxide, titanium n-butoxide

tetramer, titanium n-propoxide, titanium tertiary butoxide or the like are preferable and, as the alcohol, ethanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-hexanol, 2-octanol or the like are preferable.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

~~102(a) & (b)~~ No  
does not teach sol or gel

machine translation attached.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265223

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 G 23/053  
B 0 1 J 21/06  
35/02  
37/08

識別記号

F I  
C 0 1 G 23/053  
B 0 1 J 21/06  
35/02  
37/08  
M  
J

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-91643

(22)出願日 平成9年(1997)3月25日

(71)出願人 000215800  
テイカ株式会社  
大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号  
(72)発明者 加藤 潤一  
大阪府八尾市新家町7-5-221  
(72)発明者 古南 博  
奈良県奈良市鶴舞東町1番74-506  
(72)発明者 計良 善也  
兵庫県宝塚市仁川うぐいす台9-6  
(72)発明者 大谷 文章  
北海道札幌市中央区北7条西12丁目3-4  
カルム植物園903号  
(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アナタース形微粒子酸化チタンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 製造条件の制御のむづかしさや製造工程の複雑さを伴うことなく、光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンを提供する。

【解決手段】 炭素数が2以上の無水のアルコールにチタンアルコキシドを溶解し、オートクレーブ中で無酸素下、275℃～350℃の温度で上記チタンアルコキシドを加水分解する。上記チタンアルコキシドとしては、チタンノルマルブトキシド、チタンノルマルブトキシドテトラマー、チタンノルマルプロポキシド、チタンターシャリーブトキシドなどが好ましく、アルコールとしては、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノールなどが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数が2以上の無水のアルコールに溶解したチタンアルコキシドをオートクレーブ中で、無酸素下、275℃～350℃の温度で加水分解することを特徴とするアナタース形微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項2】アルコールが、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-ヘキサノールおよび2-オクタノールよりなる群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族アルコールである請求項1記載のアナタース形微粒子酸化チタンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アナタース形微粒子酸化チタンの製造方法に関し、さらに詳しくは、光触媒活性が優れたアナタース形微粒子酸化チタンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、酸化チタンが励起されて伝導帯に電子を生じ、価電帯に正孔を生じる。この光励起によって生じた電子の持つ強い還元力や正孔の持つ強い酸化力を利用した光触媒反応が研究されている。

【0003】この光触媒反応は、水の分解、食用油、醤油、たばこのヤニなどの生活環境から生ずる有機化合物の除去・浄化、アンモニア、アルデヒド類、アミン類、メルカプト類などの生活環境および地球環境より生じる悪臭の除去、工業排水中に含まれる微量の染料、糊剤などの除去・浄化、細菌、放射菌、菌類、藻類などの殺菌・殺藻などに利用されている。

【0004】このような酸化チタンの製造方法としては、顔料グレードを中心として多数の報告があり、また光触媒活性を期待した酸化チタンに関しても、次のような製造方法が提案されている。たとえば、特公昭28-6277号公報には、酸化チタンヒドロゾルの水媒体を有機溶剤によって置換したオルガノゾルを、有機溶剤の臨界温度以上に加熱した状態で急激な脱溶剤処理を行うことにより、酸化チタン微粒子を得る方法が提案されている。しかしながら、この方法による場合、得られる酸化チタン微粒子の特性は、出発原料の酸化チタンヒドロゾルの特性に大きく影響されるため、その製造条件を酸化チタンヒドロゾルの特性に応じて変えなければならず、そのため、製造条件の制御がむづかしく、製造条件の設定が適切さを欠くと、光触媒活性の優れた酸化チタン微粒子を得ることができなかった。

【0005】また、特開平5-163022号公報には、硫酸チタニルを170℃以上の温度で、当該温度の飽和蒸気圧以上の圧力下で加水分解し、焼成することによって、球状アナタース形酸化チタン粉末を製造する方法が提案されている。しかしながら、この方法により得られる酸化チタンは、粒子径が0.5～5μmと大き

く、比表面積が小さいため、光触媒活性が充分でないという問題があった。

【0006】特開平6-293519号公報には、硫酸チタニルの加水分解によって得られる酸化チタン微粒子の懸濁液を100℃以上の温度で水熱処理して微粒子を結晶成長させることにより、アナタース形酸化チタンを製造する方法が提案されている。しかしながら、この方法により得られるアナタース形酸化チタンは、その特性が酸化チタン微粒子の懸濁液の調製条件に大きく影響されるため、水熱処理時の条件を酸化チタン微粒子の懸濁液の調製条件にあわせて変えなければならず、そのため、水熱処理時の条件の制御がむづかしく、水熱処理時の条件設定が適切さを欠くと、光触媒活性の優れたアナタース形酸化チタンが得られないという問題があった。また、この方法は、加水分解工程、懸濁工程、水熱処理工程の三工程を要し、製造工程が複雑であるという問題もあった。さらに、この方法では、酸化チタンが硫酸チタニルの加水分解処理により製造されるため、光触媒活性に悪影響を及ぼす硫酸根が酸化チタン中に残存しやすく、そのため、光触媒活性が十分に発現できないという問題があった。

【0007】特開平7-819号公報には、ルチル形酸化チタンを含有する懸濁液を、100℃以上の温度で水熱処理することによって光触媒用酸化チタンを製造する方法が提案されている。しかしながら、この方法によって得られる酸化チタンには、ルチル形のものが混在しているため、純粋なアナタース形酸化チタンに比べて、光触媒活性が劣るという問題があった。

【0008】また、酸化チタンに金属をドーブしたり、金属を担持させることによって、光触媒活性を高めることも試みられている。たとえば、特公平3-39739号公報には、水の光分解用触媒として酸化チタン粒子にニオブをドーピングし、粒子表面にRuO<sub>2</sub>を添着させた酸化チタン粒子が提案され、特開平6-39285号公報には、酸化チタンの表面に酸化鉄を担持固定させた光触媒が提案され、特公平7-59294号公報には、金を添着した酸化チタンを光脱臭触媒に利用することが提案されている。

【0009】上記のように、酸化チタンに金属をドーブしたり、金属を担持させると、光触媒活性は向上するが、そのベースとなるのは基材である酸化チタン自体の光触媒活性であるから、金属をドーブしたり、担持させる場合にも、その基材である酸化チタン自体の光触媒活性を向上させておくことが望ましい。

【0010】そこで、そのような観点から、特願平8-81043号には、無水の有機溶剤に溶解したチタンターシャリーアルコキシドをオートクレーブ中で、無酸素下、200℃～350℃の温度で熱分解することによって、光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンを得る方法が提案されている。しかしながら、この方法

10

20

30

40

50

では原料にチタンターシャリーアルコキシドを使用しなければならないという制約があった。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の技術では、光触媒活性の優れた酸化チタンが得られなかったり、製造条件の制御がむづかしかったり、原料のチタン源がチタンターシャリーアルコキシドに制限されたり、製造工程が複雑であるという問題があった。従って、本発明は、製造条件の制御のむづかしさや製造工程の複雑さを伴うことなく、光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンを提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、炭素数が2以上の無水のアルコールにチタンアルコキシドを溶解し、オートクレーブ中で、無酸素下、275℃～350℃の温度で上記チタンアルコキシドを加水分解することによって、光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンが容易に得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0013】本発明では、チタン源として硫酸チタニルを使用しないので、光触媒活性に悪影響を及ぼす硫酸根の混入がなく、また、チタン源としてチタンアルコキシドを使用するものの、チタンターシャリーアルコキシドのみに制限されることがなく、広範囲のチタンアルコキシドの中からチタン源を選択することができ、かつ製造条件の制御にむづかしさを伴うことなく、製造工程も簡単である。しかも、得られるアナタース形微粒子酸化チタンは、結晶性が優れ、粒子径が小さく、比表面積が大きく、優れた光触媒活性を有している。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施にあたり、チタンアルコキシドを溶解させるために使用するアルコールは、加熱により脱水して水を生成する炭素数が2以上のアルコールであれば特に限定されることはないが、アルコールの炭素数は2以上で少ないほど好ましく、また、同じ鎖長では1級アルコールより2級アルコールの方が好ましい。このようなアルコールの好適な具体例としては、たとえば、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノールなどの脂肪族アルコールが挙げられ、これらはチタンアルコキシドの溶解能が優れ、しかも加熱により脱水反応を起こしやすいという本発明にとって好適な特性を有している。

【0015】本発明においては、溶剤として用いるアルコールを無水のものに限定しているが、これはアルコールの脱水により生成した水によってチタンアルコキシドを高温で瞬時に加水分解させて光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンを得るためであり、アルコール中に水が多量に混在していると、低温でチタンアルコ

キシドの加水分解が生じ、光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンが得られなくなる。無水のアルコールとしては、無水アルコールとして市販されているアルコール分99.5vol%以上のものを使用すればよく、通常これを使用するが、アルコール分が98vol%程度のもので実施可能である。ただし、アルコール分の高いものほど好ましく、アルコール分が99vol%以上、特に99.5vol%以上のものが好ましい。そして、アルコール中の水分含量を下げ、アルコール分をより高めるために、必要があれば、たとえば、アルコール中に混入する水を生石灰や金属ナトリウムなどと反応させて脱水する方法など、公知のアルコールの脱水方法を採用して、アルコール中の水分含量を低下させればよい。

【0016】本発明において、チタン源としてはチタンアルコキシドを用いるが、その種類は特に限定されるものではない。また、チタンアルコキシドであれば単量体でも多量体でもよい。このようなチタンアルコキシドの好適な具体例としては、たとえば、チタンノルマルブトキシド、チタンノルマルブトキシドテトラマー（四量体）、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンノルマルプロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタンターシャリーブトキシドなどが挙げられる。

【0017】そして、オートクレーブ中での加熱に際し、その昇温速度としては、特に制限されることはないが、1℃/分～5℃/分程度、特に2℃/分～3℃/分程度が好ましい。昇温速度が遅くなると反応温度に達するまでの時間がかかって効率が悪く、特にチタンターシャリーブトキシドなどでは、それ自身の熱分解も並行して起こるので昇温速度が遅くなると結晶核の発生量が少ないために粒成長が起こりやすくなる。これに対して、昇温速度が早くなると熱分解によって酸化チタンの結晶核が大量に発生し、微細な結晶粒子が生成する。従って、粒子径を小さくするという観点からは、昇温速度は大きい方が適しているが、オートクレーブ中の温度が不均一にならない範囲にとどめておくのが好ましい。

【0018】オートクレーブ中での加水分解時の保持温度は、使用するアルコールによっても異なるが、275℃～350℃であることが必要である。保持温度が高いほど生成する微粒子酸化チタンの結晶性は向上するが、保持温度が350℃より高くなると、アルコールの熱分解が進んで水、オレフィンの生成量が増加し、オートクレーブ中の圧力が急激に高まるので安全性を確保するための耐圧対策が必要になる。また、高温では酸化チタン粒子の粒成長が起こるために比表面積が小さくなり、光触媒活性が充分に発現しない。一方、保持温度が275℃より低くなると、所望とする加水分解が生じず、微粒子酸化チタンが生成しなくなる。オートクレーブ中でチタンアルコキシドを加水分解させるための保持温度を保つ時間としては、60分～120分間程度が好ましい。

【0019】加水分解後、反応混合物を濾過して、溶剤を分離し、生成物を乾燥する。生成物の表面には有機残基が微量存在することがある。この有機残基は光触媒活性を阻害するものではないが、加熱して焼成することにより除去することができる。この焼成処理を行う場合、温度は光触媒活性ができるかぎり低下しない温度範囲内であることが好ましく、大気中、通常700℃以下、特に300℃～600℃程度が好ましい。焼成温度が700℃より高くなると、微粒子酸化チタンに粒成長が起こり比表面積が減少すると共に光触媒活性も低下するおそれがある。焼成温度がさらに高くなると、結晶形がアナターズ形からルチル形に転移して光触媒活性が極端に低下する。

【0020】本発明によって得られるアナターズ形微粒子酸化チタンの粒子径や比表面積は、チタンアルコキシドを加水分解させる際の保持温度などによっても異なるが、粒子径は平均粒子径で通常10nm～50nm程度であり、また、比表面積は通常30m<sup>2</sup>/g～200m<sup>2</sup>/g程度である。

【0021】本発明において、酸化チタンの光触媒活性は、酢酸の光分解による二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の生成速度により評価するが、その測定方法は次の通りである。まず、試料の酸化チタンの表面に付着した少量の残留有機物を取り除くために、前照射を行う。この前照射の具体的方法は、次の通りである。試料50mgを硬質ガラス試験管中の水5mlに懸濁させ、酸素ガスで15分間バブリングして酸素雰囲気にした後、密栓し、磁気攪拌下、室温で高圧水銀灯（英光社製、出力120W）の紫外線（波長300nm以上）を照射して、残留有機物を分解する。この前照射の終了はガスクロマトグラフィーで二酸化炭素の増加が認められなくなった時点とする。この前照射の終了後、試験管を大気中に開放し、試験管内をエアープンプによりバブリングした後、再び密栓する。マイクロシリンジで氷酢酸10μl（175μmol）を試験管内に注入し、前照射時と同じ条件で光照射を行い、二酸化炭素の発生量をガスクロマトグラフィーにより測定し、その生成速度（μmol/h）を最小二乗法により求める。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明では、チタン源として硫酸チタンを使用しないので、光触媒活性に悪影響を及ぼす硫酸根の混入がなく、また、チタン源としてチタンアルコキシドを使用するものの、チタンターシャリーアルコキシドに制限されることがなく、広範囲のチタンアルコキシドの中からチタン源を選択することができ、製造条件の制御のむづかしさを伴うことなく、製造工程も簡単である。しかも、得られるアナターズ形微粒子酸化チタンは、結晶性が優れ、粒子径が小さく、比表面積が大きく、優れた高い光触媒活性を有している。

#### 【0023】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0024】実施例1

無水の2-プロパノール70mlとチタンノルマルブトキシド10gとを内容積150mlのガラス容器中で混合して、チタンノルマルブトキシドを無水の2-プロパノールに溶解した後、内容積200mlのステンレス鋼製オートクレーブ（坂下製作所社製）に入れ、ガラス容器とオートクレーブの内壁面との隙間に無水の2-プロパノール25mlを注入した後、オートクレーブ内部の気体を窒素ガスで置換した。

【0025】次に、上記オートクレーブを昇温速度2.5℃/分で300℃まで加熱し、300℃、圧力112kg/cm<sup>2</sup>で2時間保持して、チタンノルマルブトキシドの加水分解を行った。オートクレーブを冷却した後、分解生成物を濾別し、アセトンで3回洗浄した後、風乾した。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナターズ形酸化チタンであることが確認された。得られた生成物の平均粒子径を粉末X線回折の101ピークの半価幅よりシェラー（Scherrer）の式に従って求め、比表面積をBET法により測定し、光触媒活性を酢酸の光分解による二酸化炭素の生成速度から求めた。この実施例1の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値（平均粒子径、比表面積および光触媒活性値）を後記の表2に示す。

【0026】上記光触媒活性の評価にあたって採用した酢酸の光分解による二酸化炭素の生成速度の測定法は、前記の通りであるが、ここで再度示すと、次の通りである。まず、試料の酸化チタンの表面に付着した少量の残留有機物を取り除くために、前照射を行う。この前照射の具体的方法は、次の通りである。試料50mgを硬質ガラス試験管中の水5mlに懸濁させ、酸素ガスで15分間バブリングして酸素雰囲気にした後、密栓し、磁気攪拌下、室温で高圧水銀灯（英光社製、出力120W）の紫外線（波長300nm以上）を照射して、残留有機物を分解する。この前照射の終了はガスクロマトグラフィーで二酸化炭素の増加が認められなくなった時点とする。この前照射の終了後、上記試験管を大気中に開放し、試験管内をエアープンプによりバブリングした後、再び密栓する。マイクロシリンジで氷酢酸10μl（175μmol）を試験管内に注入し、前照射と同じ条件で光照射を行い、二酸化炭素の発生量をガスクロマトグラフィーにより測定し、その生成速度（μmol/h）を最小二乗法により求める。

【0027】また、上記の生成物は熱分析の測定結果より有機化合物を含有していることが判明したので、550℃で燃焼法により分析したところ、その含有量は1.4重量%であった。

#### 【0028】実施例2

チタンノルマルプトキシドに代えてチタンノルマルプロポキシドを用いた以外は、実施例1と同様に処理を行った。この場合の保持温度300℃における圧力は121 kg/cm<sup>2</sup>であった。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナタース形酸化チタンであることが確認された。また、得られた生成物の平均粒子径、比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に求めた。この実施例2の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0029】実施例3

チタンノルマルプトキシドに代えてチタンノルマルプトキシドテトラマーを用いた以外は、実施例1と同様に処理を行った。この場合の保持温度300℃における圧力は111 kg/cm<sup>2</sup>であった。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナタース形酸化チタンであることが確認された。また、得られた生成物の平均粒子径、比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に求めた。この実施例の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0030】実施例4

加水分解のための保持温度を275℃に変えた以外は、実施例1と同様に処理を行った。保持温度を上記のように275℃にした関係で、保持温度における圧力は75 kg/cm<sup>2</sup>であった。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナタース形酸化チタンであることが確認された。また、得られた生成物の平均粒子径、比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に求めた。この実施例4の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0031】実施例5

加水分解のための保持温度を350℃に変えた以外は、実施例1と同様に処理を行った。保持温度を上記のように350℃にした関係で、保持温度における圧力は210 kg/cm<sup>2</sup>であった。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナタース形酸化チタンであることが確認された。また、得られた生成物の平均粒子径、比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に求めた。この実施例5の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0032】実施例6

無水の2-プロパノールに代えて無水の1-ブタノールを用いた以外は、実施例1と同様に処理を行った。この場合の保持温度300℃における圧力は39 kg/cm<sup>2</sup>であった。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナタース形酸化チタンであることが確認された。また、得られた生成物の平均粒子径、比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に求めた。この実施例6の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0033】実施例7

無水の2-プロパノールに代えて無水の1-ブタノールを用い、かつチタンノルマルプトキシドに代えてチタンターシャリープトキシドを用いた以外は、実施例1と同様に処理を行った。この場合の保持温度は実施例1と同様に300℃である。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナタース形酸化チタンであることが確認された。また、得られた生成物の平均粒子径、比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に求めた。この実施例7の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0034】実施例8

無水の2-プロパノールに代えて無水の2-ブタノールを用いた以外は、実施例1と同様に処理を行った。この場合の保持温度300℃における圧力は145 kg/cm<sup>2</sup>であった。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナタース形酸化チタンであることが確認された。また、得られた生成物の平均粒子径、比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に求めた。この実施例8の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0035】実施例9

無水の2-プロパノールに代えて無水の2-オクタノールを用いた以外は、実施例1と同様に処理を行った。この場合の保持温度300℃における圧力は18 kg/cm<sup>2</sup>であった。得られた生成物は粉末X線回折の図形よりアナタース形酸化チタンであることが確認された。また、得られた生成物の平均粒子径、比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に求めた。この実施例9の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0036】比較例1

内容量1000mlのガラスビーカー中で880mlの2-プロパノールにチタンノルマルプトキシド25gを溶解し、蒸留水3.38mlを加えて、50℃で5時間かきまぜた。得られた生成物を濾別し、アセトンで3回洗浄し、風乾した。得られた生成物は粉末X線回折の図形より無定形酸化チタンであることが判明した。また、得られた生成物の比表面積、光触媒活性を実施例1と同様に測定した。ただし、得られた生成物は無定形酸化チタンであるため、その平均粒子径は求めることができなかった。この比較例1の反応条件を後記の表1に、また、上記のようにして求められた生成物の物性値を後記の表2に示す。

#### 【0037】比較例2

保持温度を250℃に変えた以外は、実施例1と同様に処理した。すなわち、オートクレーブを昇温速度2.5℃/分で250℃まで加熱し、250℃、圧力56 kg/cm<sup>2</sup>で2時間保持した。しかし、チタンノルマルプトキシドは加水分解されず、酸化チタンは得られなかった。

## 【0038】比較例3

無水の2-プロパノールに代えて無水のトルエンを用いた以外は、実施例1と同様に処理を行った。保持温度300℃における圧力は30kg/cm<sup>2</sup>であったが、この比較例3では、溶剤としてアルコールを用いることなくトルエンを用いたために、チタンノルマルブトキシドが加水分解されず、そのため、酸化チタンは得られなかった。

【0039】表1に上記実施例1～9および比較例1～\*

\* 3の反応条件および収率を示し、表2に得られた生成物の物性値を示す。ただし、表1では、一部を除きチタンアルコキシドおよび溶剤のアルコールを化学式で示す。また、表2における光触媒活性を示す数値は、酢酸の光分解による二酸化炭素の生成速度であり、この数値が大きいほど、光触媒活性が優れている。

【0040】

【表1】

	チタンアルコキシド	溶 剤	保持温度 (℃)	収 率 (%)
実施例1	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	300	24
実施例2	Ti[O(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	300	12
実施例3	チタン-n-ブトキシド テトラマー	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	300	36
実施例4	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	275	21
実施例5	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	350	26
実施例6	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	300	15
実施例7	Ti[O(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	300	20
実施例8	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	300	77
実施例9	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	300	92
比較例1	Ti[O(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH +H <sub>2</sub> O	50	80
比較例2	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	250	—
比較例3	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	トルエン	300	—

【0041】

【表2】

	平均粒子径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> / g)	光触媒活性 (μmol/h)
実施例 1	25	52	29.5
実施例 2	27	52	16.1
実施例 3	26	41	21.6
実施例 4	23	62	17.4
実施例 5	36	41	26.0
実施例 6	12	107	17.4
実施例 7	19	84	26.0
実施例 8	19	63	21.3
実施例 9	27	60	14.3
比較例 1	無定形	350	0.4
比較例 2	加水分解せず	加水分解せず	加水分解せず
比較例 3	加水分解せず	加水分解せず	加水分解せず

【0042】表2に示す結果から明らかなように、本発明の実施例1～9のアナタース形微粒子酸化チタンは、\*

\* 比較例1で得られた無定形酸化チタンに比べて、光触媒活性が優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 乾 智行  
京都府宇治市羽戸山1-5-43

※ (72)発明者 井上 正志  
京都府宇治市五ヶ庄 京都大学職員宿舍  
1012

(72)発明者 岩根 信雄  
30 大阪府大阪市中央区博労町3-6-1 テ  
イカ株式会社内



JP 10-265223

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of announcer TASU type particle titanium oxide that photocatalyst activity was excellent, in more detail about the manufacture method of announcer TASU type particle titanium oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the light which has the energy more than the band gap in titanium oxide is irradiated, titanium oxide will be excited, an electron will be produced in a conduction band, and an electron hole will be produced in \*\*\*\*\*. The photocatalysis using the strong oxidizing power which the strong reducing power which the electron produced by this optical pumping has, and an electron hole have is studied.

[0003] This photocatalysis is used for sterilization, \*\*\*\*, etc., such as removal and purification of removal of the bad smell emanated from a living environment and earth environment, such as removal and purification of the organic compound produced from living environments, such as tar of disassembly of water, edible oil, soy sauce, and tobacco, ammonia, aldehydes, amines, and mercaptos, the color of the minute amount contained in waste industrial waters, a sizing agent, etc., bacteria, Actinomyces, a fungus, and algae.

[0004] The following manufacture methods are proposed also about the titanium oxide which there are much reports focusing on pigment grade, and expected photocatalyst activity as the manufacture method of such titanium oxide. For example, the method of obtaining a titanium oxide particle is proposed by performing rapid desolventization processing to JP,28-6277,B, where the organosol which replaced the hyphrogamy object of a titanium oxide hydrosol by the organic solvent is heated more than the critical temperature of the organic solvent. However, when based on this method, the property of the titanium oxide particle obtained was not able to obtain the titanium oxide particle which was excellent in photocatalyst activity, unless it had to change the manufacture condition according to the property of a titanium oxide hydrosol, therefore control of manufacture conditions was difficult and a setup of manufacture conditions was appropriate, since it was greatly influenced in the property of the titanium oxide hydrosol of a start raw material.

[0005] Moreover, the method of manufacturing spherical anatase-type-titanium-dioxide powder is proposed by JP,5-163022,A by understanding titanyl sulfate an added water part and calcinating it under the pressure beyond the maximum vapor tension of the temperature concerned, at the temperature of 170 degrees C or more. However, the titanium oxide obtained by this method had the particle diameter as large as 0.5-5 micrometers, and since specific surface area was small, it had the problem that photocatalyst activity was not enough.

[0006] The method of manufacturing an anatase-type titanium dioxide is proposed by carrying out hydrothermal processing of the suspension of the titanium oxide particle obtained by hydrolysis of titanyl sulfate at the temperature of 100 degrees C or more, and carrying out the crystal growth of the particle to JP,6-293519,A. However, the anatase-type titanium dioxide obtained by this method, Since

the property was greatly influenced by the manufacture conditions of the suspension of a titanium oxide particle, when the conditions at the time of hydrothermal processing had to be united with the manufacture conditions of the suspension of a titanium oxide particle, and had to be changed, therefore control of the conditions at the time of hydrothermal processing was difficult and the conditioning at the time of hydrothermal processing was not suitable, there was a problem that the anatase-type titanium dioxide which was excellent in photocatalyst activity was not obtained. Moreover, this method required a hydrolysis process, a suspension process, and three processes of hydrothermal down stream processing, and also had the problem that a manufacturing process was complicated. Furthermore, by this method, since titanium oxide was manufactured by hydrolysis processing of titanyl sulfate, the sulfuric-acid solution which has a bad influence on photocatalyst activity tended to remain in titanium oxide, therefore there was a problem that photocatalyst activity could not fully be discovered.

[0007] The method of manufacturing the titanium oxide for photocatalysts is proposed by JP,7-819,A by carrying out hydrothermal processing of the suspension containing a rutile-type titanium dioxide at the temperature of 100 degrees C or more. However, since the thing of a rutile form was intermingled, there was a problem that photocatalyst activity was inferior in the titanium oxide obtained by this method compared with a pure anatase-type titanium dioxide.

[0008] Moreover, to raise photocatalyst activity is also tried by doping a metal to titanium oxide or making it support a metal. For example, in JP,3-39739,B, it is a catalyst for photolyses of water. Niobium is doped to a titanium oxide particle and it is RuO<sub>2</sub> to a particle front face. The titanium oxide particle made to install is proposed, the photocatalyst which carried out support fixation of the iron oxide on the surface of titanium oxide is proposed by JP,6-39285,A, and using for an optical deodorization catalyst the titanium oxide which installed gold is proposed by JP,7-59294,B at it.

[0009] As mentioned above, since it is the photocatalyst activity of the titanium oxide itself which is a base material, when doping a metal or making it support, it is desirable [ becoming the base ], although photocatalyst activity will improve, if a metal is doped to titanium oxide or it is made to support a metal to raise the photocatalyst activity of the titanium oxide itself which is the base material.

[0010] then, the thing for which the titanium tertiary alkoxide which dissolved in the anhydrous organic solvent is pyrolyzed from such a viewpoint at the temperature of 200 degrees C - 350 degrees C under anoxia in an autoclave to Japanese Patent Application No. No. 81043 [ eight to ] -- the method of obtaining the announcer TASU type particle titanium oxide which was excellent in photocatalyst activity is proposed. However, by this method, there were restrictions that a titanium tertiary alkoxide had to be used for a raw material.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] as mentioned above, in a Prior art, the titanium oxide which was excellent in optical catalytic activity was not obtained, control of manufacture conditions was difficult, the source of titanium of a raw material was restricted to the titanium tertiary alkoxide, and there was a problem that a manufacturing process was complicated. Therefore, this invention aims at offering the announcer TASU type particle titanium oxide which was excellent in photocatalyst activity, without being accompanied by the difficulty [ manufacture conditions ] of control, or the complexity of a manufacturing process.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of repeating research wholeheartedly, when a carbon number dissolves a titanium alkoxide in two or more anhydrous alcohol and understands the above-mentioned titanium alkoxide an added water part at the temperature of 275 degrees C - 350 degrees C under anoxia in an autoclave, this invention persons find out that the announcer TASU type particle titanium oxide which was excellent in photocatalyst activity is obtained easily, and came to complete this invention.

[0013] A manufacturing process is also easy, without not being restricted only to a titanium tertiary alkoxide, and being able to choose the source of titanium from wide range titanium alkoxides, and following difficulty on control of manufacture conditions in this invention, although there is no mixing of the sulfuric-acid solution which has a bad influence on photocatalyst activity and a titanium alkoxide

is used as a source of titanium, since titanyl sulfate is not used as a source of titanium. And the announcer TASU type particle titanium oxide obtained is excellent in crystallinity, and its particle diameter is small, and its specific surface area is large, and it has the outstanding photocatalyst activity. [0014]

[Embodiments of the Invention] Although it will not be limited especially if the carbon numbers which the alcohol used in order to dissolve a titanium alkoxide dehydrates by heating in operation of this invention, and generate water are two or more alcohol, in such same desirable and chain length, the 2nd class alcohol of the carbon number of alcohol is more desirable than it is few at two or more than the 1st class alcohol. As a suitable example of such alcohol, fatty alcohol, such as ethanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-hexanol, and 2-octanol, is mentioned, and these are excellent in the dissolution ability of a titanium alkoxide, and have the suitable property for this invention of moreover being easy to start dehydration by heating, for example.

[0015] Although the alcohol used as a solvent is limited to the anhydrous thing in this invention. If this is for obtaining the announcer TASU type particle titanium oxide which was made to understand a titanium alkoxide an added water part at an elevated temperature in an instant, and was excellent in photocatalyst activity with the water generated by dehydration of alcohol and water is intermingled so much in alcohol. Hydrolysis of a titanium alkoxide arises at low temperature, and the announcer TASU type particle titanium oxide which was excellent in photocatalyst activity is no longer obtained. That what is necessary is just to use the thing beyond alcohol content 99.5vol% marketed as absolute alcohol as anhydrous alcohol, although this is usually used, that whose alcohol content is about 98vol% can also be carried out. However, what has a higher alcohol content is more desirable, and its alcohol content is [ a 99vol% not less, especially the thing beyond 99.5vol% ] desirable. And what is necessary is to adopt the dehydration method of well-known alcohol, such as the method of, making the water mixed into alcohol react with calcined-lime metallurgy group sodium etc. for example, and dehydrating, and just to reduce the moisture content in alcohol, if there is need in order to lower the moisture content in alcohol and to raise an alcohol content more.

[0016] In this invention, although a titanium alkoxide is used as a source of titanium, especially the kind is not limited. Moreover, as long as it is a titanium alkoxide, a monomer or a polymer is sufficient. As a suitable example of such a titanium alkoxide, titanium normal butoxide, a titanium normal butoxide tetramer (tetramer), a titanium methoxide, titanium ethoxide, titanium normal propoxide, titanium isopropoxide, titanium tertiary butoxide, etc. are mentioned, for example.

[0017] And although not restricted especially as the programming rate on the occasion of heating in an autoclave, about a -3 degree-C/minute is especially desirable a minute by 2-degree-C/1 degree C/minute - about 5 degrees C /. Time if a programming rate becomes slow, until it will reach reaction temperature is taken, efficiency is bad, and since the pyrolysis of itself also happens in parallel, if a programming rate becomes slow, since there are few yields of a crystalline nucleus, grain growth will especially become easy to take place in titanium tertiary butoxide. On the other hand, if a programming rate becomes early, by the pyrolysis, the crystalline nucleus of titanium oxide will occur in large quantities, and a detailed crystal grain child will generate. Therefore, it is desirable to stop a programming rate within limits to which the temperature in an autoclave does not become uneven from a viewpoint of making a particle diameter small, although the larger one is suitable.

[0018] Although the retention temperature at the time of hydrolysis in an autoclave changes also with alcohol to be used, it needs to be 275 degrees C - 350 degrees C. Although the crystallinity of the particle titanium oxide generated, so that a retention temperature is high improves, if a retention temperature becomes higher than 350 degrees C, since the pyrolysis of alcohol will progress, water and the amount of generation of an olefin will increase and the pressure in an autoclave will increase rapidly, the cure against a proof pressure for securing safety is needed. Moreover, at an elevated temperature, since grain growth of a titanium oxide particle takes place, specific surface area becomes small, and photocatalyst activity is not fully discovered. When a retention temperature becomes lower than 275 degrees C, the hydrolysis considered as a request does not arise but particle titanium oxide stops on the other hand, generating. As time to maintain the retention temperature for making a titanium alkoxide

understand an added water part in an autoclave, 60 minutes - a 120-minute about room is desirable.

[0019] Reaction mixture is filtered after hydrolysis, a solvent is separated, and a product is dried. On the surface of a product, an organic residue may recognize minute amount existence. Although this organic residue does not check photocatalyst activity, it is removable by heating and calcinating. When performing this baking processing, as for temperature, it is desirable that it is in the temperature requirement which does not fall [ whether photocatalyst activity is made and ], and 300 degrees C - about 600 degrees C are usually especially desirable [ temperature ] 700 degrees C or less among the atmosphere. If burning temperature becomes higher than 700 degrees C, while grain growth will take place to particle titanium oxide and specific surface area will decrease, there is a possibility that photocatalyst activity may also fall. If burning temperature becomes still higher, crystal form will transfer to a rutile form from annuncer TASU type, and photocatalyst activity will fall extremely.

[0020] Although the particle diameter and specific surface area of annuncer TASU type particle titanium oxide which are obtained by this invention change with retention temperatures at the time of making a titanium alkoxide understand an added water part etc., a particle diameter is usually 10nm - about 50nm in a mean particle diameter, and specific surface area is usually 30m<sup>2</sup> / g-200m<sup>2</sup> / g grade.

[0021] In this invention, although the generation rate of the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) by the photolysis of an acetic acid estimates the photocatalyst activity of titanium oxide, the measuring method is as follows. First, preoperative irradiation is performed in order to remove a small amount of remains organic substance adhering to the front face of the titanium oxide of a sample. The concrete method of this preoperative irradiation is as follows. After making 5ml of water in a hard-glass test tube suspend 50mg of samples, carrying out bubbling for 15 minutes by oxygen gas and making it oxygen atmosphere, it seals, the ultraviolet rays (wavelength of 300nm or more) of a high pressure mercury vapor lamp (English light company make, output 120W) are irradiated at a room temperature under magnetic stirring, and the remains organic substance is disassembled. The end of this preoperative irradiation is considered as the time of the increase in a carbon dioxide no longer being accepted with a gas chromatography. After opening a test tube wide in the atmosphere after the end of this preoperative irradiation and carrying out bubbling of the inside of a test tube by the air pump, it seals again. 10micro (175micromol) of glacial acetic acids I is poured in into a test tube by the micro syringe, optical irradiation is performed on the same conditions as the time of preoperative irradiation, the yield of a carbon dioxide is measured with a gas chromatography, and it asks for the generation rate (micromol/h) with the least square method.

[0022]

[Effect of the Invention] A manufacturing process is also easy, without not being restricted to a titanium tertiary alkoxide, being able to choose the source of titanium from wide range titanium alkoxides, and being accompanied by the difficulty [ manufacture conditions ] of control in this invention, although there is no mixing of the sulfuric-acid solution which has a bad influence on photocatalyst activity and a titanium alkoxide is used as a source of titanium, since titanyl sulfate is not used as a source of titanium. And the annuncer TASU type particle titanium oxide obtained is excellent in crystallinity, and its particle diameter is small, and its specific surface area is large, and it has the outstanding high photocatalyst activity.

[0023]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained more concretely. However, this invention is not limited to those examples.

[0024] Example 1 anhydrous 2-propanol 70ml and titanium normal butoxide 10g are mixed in the glassware of 150ml of content volume. After having put into the autoclave made from stainless steel of 200ml of content volume (the Sakashita factory company make) after dissolving titanium normal butoxide in anhydrous 2-propanol, and pouring anhydrous 2-propanol 25ml into the crevice between a glassware and the internal surface of an autoclave, nitrogen gas replaced the gas inside an autoclave.

[0025] Next, the above-mentioned autoclave is heated to 300 degrees C by part for 2.5 degrees-C/of programming rates, and they are 300 degrees C and pressure 112 kg/cm<sup>2</sup>. It held for 2 hours and titanium normal butoxide was hydrolyzed. It was air-dry after it carried out the decomposition product

the \*\* exception after cooling an autoclave, and the acetone washed 3 times. As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. According to Scherrer's (Scherrer) formula, it asked for the mean particle diameter of the obtained product from the half peak width of 101 peaks of powder X-ray diffraction, and specific surface area was measured by the BET adsorption method, and it asked for photocatalyst activity from the generation rate of the carbon dioxide by the photolysis of an acetic acid. The physical-properties value (a mean particle diameter, specific surface area, and photocatalyst activity value) of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 1 again is shown in the after-mentioned table 2.

[0026] Although it is as aforementioned, when the measuring method of the generation rate of the carbon dioxide by the photolysis of the acetic acid adopted in evaluation of the above-mentioned photocatalyst activity is shown again here, it is as follows. First, preoperative irradiation is performed in order to remove a small amount of remains organic substance adhering to the front face of the titanium oxide of a sample. The concrete method of this preoperative irradiation is as follows. After making 5ml of water in a hard-glass test tube suspend 50mg of samples, carrying out bubbling for 15 minutes by oxygen gas and making it oxygen atmosphere, it seals, the ultraviolet rays (wavelength of 300nm or more) of a high pressure mercury vapor lamp (English light company make, output 120W) are irradiated at a room temperature under magnetic stirring, and the remains organic substance is disassembled. The end of this preoperative irradiation is considered as the time of the increase in a carbon dioxide accepting and \*\* becoming that there is nothing with a gas chromatography. After opening the above-mentioned test tube wide in the atmosphere after the end of this preoperative irradiation and carrying out bubbling of the inside of a test tube by the air pump, it seals again. 10micro (175micromol) of glacial acetic acids l is poured in into a test tube by the micro syringe, optical irradiation is performed on the same conditions as preoperative irradiation, the yield of a carbon dioxide is measured with a gas chromatography, and it asks for the generation rate (micromol/h) by the least squares method.

[0027] Moreover, since containing the organic compound from the measurement result of thermal analysis made the above-mentioned product clear, when it analyzed by the combustion method at 550 degrees C, the content was 1.4 % of the weight.

[0028] It replaced with example 2 titanium normal butoxide, and \*\* was processed like the example 1 except having used titanium normal propoxide. the pressure in 300 degrees C of retention temperatures in this case -- 121 kg/cm<sup>2</sup> it was . As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. Moreover, it asked for the mean particle diameter of the obtained product, specific surface area, and photocatalyst activity like the example 1. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 2 again is shown in the after-mentioned table 2.

[0029] It processed like the example 1 except having replaced with example 3 titanium normal butoxide, and having used the titanium normal butoxide tetramer. the pressure in 300 degrees C of retention temperatures in this case -- 111 kg/cm<sup>2</sup> it was . As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. Moreover, it asked for the mean particle diameter of the obtained product, specific surface area, and photocatalyst activity like the example 1. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example again is shown in the after-mentioned table 2.

[0030] It processed like the example 1 except having changed the retention temperature for example 4 hydrolysis into 275 degrees C. a pressure [ in / a retention temperature / by the relation which made the retention temperature 275 degrees C as mentioned above ], -- 75 kg/cm<sup>2</sup> it was . As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. Moreover, it asked for the mean particle diameter of the obtained product, specific surface area, and photocatalyst activity like the example 1. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 4 again

is shown in the after-mentioned table 2.

[0031] It processed like the example 1 except having changed the retention temperature for example 5 hydrolysis into 350 degrees C. a pressure [ in / a retention temperature / by the relation which made the retention temperature 350 degrees C as mentioned above ] -- 210 kg/cm<sup>2</sup> it was . As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. Moreover, it asked for the mean particle diameter of the obtained product, specific surface area, and photocatalyst activity like the example 1. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 5 again is shown in the after-mentioned table 2.

[0032] It processed like the example 1 except having replaced with example 6 anhydrous 2-propanol, and having used anhydrous 1-butanol. the pressure in 300 degrees C of retention temperatures in this case -- 39 kg/cm<sup>2</sup> it was . As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. Moreover, it asked for the mean particle diameter of the obtained product, specific surface area, and photocatalyst activity like the example 1. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 6 again is shown in the after-mentioned table 2.

[0033] It processed like the example 1 except having replaced with example 7 anhydrous 2-propanol, having replaced with titanium normal butoxide, using anhydrous 1-butanol, and having used titanium tertiary butoxide. The retention temperature in this case is 300 degrees C like an example 1. As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. Moreover, it asked for the mean particle diameter of the obtained product, specific surface area, and photocatalyst activity like the example 1. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 7 again is shown in the after-mentioned table 2.

[0034] It processed like the example 1 except having replaced with example 8 anhydrous 2-propanol, and having used anhydrous 2-butanol. the pressure in 300 degrees C of retention temperatures in this case -- 145 kg/cm<sup>2</sup> it was . As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. Moreover, it asked for the mean particle diameter of the obtained product, specific surface area, and photocatalyst activity like the example 1. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 8 again is shown in the after-mentioned table 2.

[0035] It processed like the example 1 except having replaced with example 9 anhydrous 2-propanol, and having used anhydrous 2-octanol. the pressure in 300 degrees C of retention temperatures in this case -- 18 kg/cm<sup>2</sup> it was . As for the obtained product, it was checked from the figure of a powder X diffraction that it is an anatase-type titanium dioxide. Moreover, it asked for the mean particle diameter of the obtained product, specific surface area, and photocatalyst activity like the example 1. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 9 again is shown in the after-mentioned table 2.

[0036] Titanium normal butoxide 25g was dissolved in 880ml 2-propanol in the glass beaker of 1000ml of example of comparison 1 inner capacity, 3.38ml of distilled water was added, and it stirred at 50 degrees C for 5 hours. The obtained product was carried out the \*\* exception, and it washed 3 times and was air-dry with the acetone. That it is amorphous titanium oxide made clear the obtained product from the figure of a powder X diffraction. Moreover, the specific surface area of the obtained product and photocatalyst activity were measured like the example 1. However, since the obtained product was amorphous titanium oxide, it was not able to ask for the mean particle diameter. The physical-properties value of the product for which the after-mentioned table 1 was asked as mentioned above in the reaction condition of this example 1 of comparison again is shown in the after-mentioned table 2.

[0037] It processed like the example 1 except having changed example of comparison 2 retention temperature into 250 degrees C. That is, an autoclave is heated to 250 degrees C by part for 2.5 degrees-C/of programming rates, and they are 250 degrees C and pressure 56 kg/cm<sup>2</sup>. It held for 2 hours. However, titanium normal butoxide was not understood an added water part, and titanium oxide was not

obtained.

[0038] It replaced with example of comparison 3 anhydrous 2-propanol, and \*\* was processed like the example 1 except having used anhydrous toluene. the pressure in 300 degrees C of retention temperatures -- 30 kg/cm<sup>2</sup> it was -- although -- in this example 3 of comparison, since toluene was used without using alcohol as a solvent, titanium normal butoxide was not understood an added water part, therefore titanium oxide was not obtained

[0039] The reaction condition and yield of the above-mentioned examples 1-9 and the examples 1-3 of comparison are shown in Table 1, and the physical-properties value of the product obtained in Table 2 is shown. However, in Table 1, a chemical formula shows a titanium alkoxide and the alcohol of a solvent except for a part. Moreover, the numeric value which shows the photocatalyst activity in Table 2 is the generation rate of the carbon dioxide by the photolysis of an acetic acid, and photocatalyst activity is excellent, so that this numeric value is large.

[0040]

[Table 1]

	チタンアルコキシド	溶 剤	保持温度 (℃)	収 率 (%)
実施例 1	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	300	24
実施例 2	Ti[O(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	300	12
実施例 3	チタン-n-ブトキシド テトラマー	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	300	36
実施例 4	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	275	21
実施例 5	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	350	26
実施例 6	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	300	15
実施例 7	Ti[O(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	300	20
実施例 8	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	300	77
実施例 9	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	300	92
比較例 1	Ti[O(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH +H <sub>2</sub> O	50	80
比較例 2	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	250	—
比較例 3	Ti[O(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sub>4</sub>	トルエン	300	—

[0041]

[Table 2]

	平均粒子径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> / g)	光触媒活性 (μmol / h)
実施例 1	25	52	29.5
実施例 2	27	52	16.1
実施例 3	26	41	21.6
実施例 4	23	62	17.4
実施例 5	36	41	26.0
実施例 6	12	107	17.4
実施例 7	19	84	26.0
実施例 8	19	63	21.3
実施例 9	27	60	14.3
比較例 1	無定形	350	0.4
比較例 2	加水分解せず	加水分解せず	加水分解せず
比較例 3	加水分解せず	加水分解せず	加水分解せず

[0042] The announcer TASU type particle titanium oxide of the examples 1-9 of this invention is excellent in photocatalyst activity compared with the amorphous titanium oxide obtained in the example 1 of comparison so that clearly from the result shown in Table 2.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the announcer TASU type particle titanium oxide characterized by understanding in an autoclave the titanium alkoxide which the carbon number dissolved in two or more anhydrous alcohol an added water part at the temperature of 275 degrees C - 350 degrees C under anoxia.

[Claim 2] The manufacture method of the announcer TASU type particle titanium oxide according to claim 1 which is at least one sort of fatty alcohol chosen from the group which alcohol becomes from ethanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-hexanol, and 2-octanol.

---

[Translation done.]